

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-037726

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

C08F299/00

(21)Application number : 2002-193418

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 02.07.2002

(72)Inventor : OTSUKI NOBUAKI
FUKADA AKIHIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR IMAGE FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition for image formation used for a solder resist, an etching resist and an electroless plating resist for production of a printed wiring board, an insulating layer of a build-up process printed wiring board, a black matrix, a color filter and photo spacers for production of a liquid crystal display panel, electrodes, barrier ribs and a phosphor of a plasma display panel or the like, print plate making, etc., excellent in sensitivity to exposure, capable of reproducing an exact pattern after development and excellent in physical properties of a cured body, such as water resistance and low dielectric property.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises a radical-polymerizable resin obtained by reacting a curable resin having a radical-polymerizable double bond and a hydroxyl group, with a compound having one vinyl (thio)ether group per molecule.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-37726

(P2004-37726A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004. 2. 5)

(51) Int. Cl.⁷G03F 7/027
C08F 299/00

F1

G03F 7/027 515
C08F 299/00

テーマコード (参考)

2H025
4J027

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2002-193418 (P2002-193418)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年7月2日(2002. 7. 2)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲
		(72) 発明者	大槻 信章 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	深田 亮彦 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 画像形成用感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、プラズマディスプレイパネル等の電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等に用いられ、露光感度に優れ、現像後、正確なパターンが再現でき、しかも耐水性、低誘電といった硬化物物性に優れた画像形成用感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物とを反応させて得られるラジカル重合性樹脂を含有してなる画像形成用感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物とを反応させて得られるラジカル重合性樹脂を含有してなる

ことを特徴とする画像形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、多塩基酸無水物と、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物とを反応させて得られるラジカル重合性樹脂を含有してなる

ことを特徴とする画像形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記硬化性樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、不飽和一塩基酸を反応させて得られるものである

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の画像形成用感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物は、ビニル（チオ）エーテル基以外にラジカル重合性二重結合を有する

ことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の画像形成用感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成用感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは、電子部品関係の各種レジスト材料や印刷版等の用途に有用な画像形成用感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

画像形成用感光性樹脂組成物は、写真法（フォトリソグラフィ）の原理の応用により微細加工が可能であり、溶剤現像型とアルカリ現像型がある。その中でも、環境対策の点から、希薄な弱アルカリ水溶液で現像できるアルカリ現像型が主流になってきており、光硬化により物性に優れた硬化物を与えて画像を形成できることから、電子部品関係の各種レジスト材料や印刷版等の用途に用いられており、例えば、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、プラズマディスプレイパネル等の電極、隔壁、蛍光体、あるいは印刷製版等に用いられている。

【0003】

このような画像形成用感光性樹脂としては、例えば、特開昭61-243869号公報や特開昭63-258975号公報に記載されているように、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートに酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入した、カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートが用いられている。

【0004】

画像形成用感光性樹脂組成物を、例えば液状現像型ソルダーレジスト用樹脂組成物として写真法（フォトリソグラフィ）の工程に用いる場合には、先ず基板上に樹脂組成物を塗布し、続いて加熱乾燥を行って塗膜を形成させた後、この塗膜にパターン形成用フィルムを装着し、露光して、現像するという一連の工程が採用されている。このような工程において、加熱乾燥後の塗膜に粘着性が残存していると、剥離後のパターン形成用フィルムに一部のレジストが付着して正確なパターンの再現ができなくなったり、あるいはパターン形成用フィルムが剥離できない、といった問題があった。このため、塗膜形成後のタックフリー性は液状現像型レジストの重要な要求特性である。

10

20

30

40

50

また、露光時の光感度や露光後の現像性も重要な要求特性である。すなわち、フラインパターンを高い信頼性で再現性良く形成させるためには、露光により硬化した部分は現像時に全く現像液に浸食されず、逆に未露光部分は現像の際に速やかに除去されなければならない。

【0005】

光感度を向上させるための一手法としては、反応性希釈剤としてラジカル重合性多官能モノマーの配合が挙げられるが、空気接触面では酸素による重合阻害を受けるため添加量の割に効果が乏しく、低分子量成分が増加することになり、大量に使用しすぎると上記タックフリー性が損なわれたり、あるいは硬化物の架橋密度が高くなり過ぎて脆くなる、といった弊害が生じる。

また、現像性を向上させる手法としては低分子量成分を増加させたり、アルカリ現像による場合は高酸価にすることが挙げられるが、酸価が高すぎると硬化した部分も浸食され、正確なパターンの再現ができなくなる。このようにタックフリー性、光感度、現像性は相反する特性である。

加えて、電子部品関係に用いられる各種レジストとしての要求特性はとどまるところを知らず、例えば、プリント回路基板等に用いる場合、長期に渡り信頼性を確保するために硬化物の耐水性、耐湿性向上や、信号伝搬速度向上のために低誘電率化が求められている。

【0006】

しかしながら、前記公報で代表されるようなエポキシ（メタ）アクリレートでは、原料エポキシと（メタ）アクリル酸との反応の際に極性基であるヒドロキシル基が生成するため、硬化物の耐水性にも限界があり、また低誘電率化も困難であった。このようにタックフリー性、光感度、現像性といった相反する特性をバランス良く満足しつつ、耐水性や電気特性といった重要特性をも向上させた画像形成用感光性樹脂の出現が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、露光時の感度に優れ、現像後、正確なパターンが再現でき、しかも耐水性に優れ、低誘電である硬化物物性を与える画像形成用感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、画像形成用感光性樹脂組成物について種々検討した結果、例えば、エポキシ樹脂にアクリル酸等の不飽和一塩基酸を付加させることにより得られるラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂が、優れた特性を有する硬化物を形成することと、これらから画像形成用感光性樹脂組成物を構成することができることに着目した。このような硬化物において、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物によりヒドロキシル基の一部または全部を封鎖することにより、粘度低下に伴う作業性向上や、低誘電率化が可能となること、親水性が適度に低下し、硬化反応前後の現像性（溶解性）のギャップが大きくなることで露光時の感度および現像性に優れ、かつ低分子量物であるラジカル重合性多官能モノマーの配合量が低減できるために塗膜形成後のタックフリー性にも優れることとなり、これらの相反する特性をバランス良く満たして上記課題を見事に解決することができることに想到した。また、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物として、ビニル（チオ）エーテル基以外にラジカル重合性二重結合を併せ持つものを使用することにより、画像形成用感光性樹脂組成物がより高感度のものとなり、また、塗膜の架橋密度が高くなることでより耐熱性に優れた硬化物を得ることができることも見い出した。更に、このような硬化性樹脂に多塩基酸無水物を反応させることにより、カルボキシル基を導入すると、アルカリ現像が可能なものとなり、画像形成用感光性樹脂組成物としてより有用なものとなることも見い出し、本発明に到達したものである。なお、このような硬化性樹脂が有するヒドロキシル基を封鎖するために、イソシアネート基を有する化合物を用いることもできるが、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応により形成されるウレタン結合のため、低粘度化が困難であった。しかしながら

10

20

30

40

50

、本発明においては、このような不具合を生じることなくヒドロキシル基を封鎖することによる作用効果を充分に発揮することができることとなる。

【0009】

すなわち本発明は、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物とを反応させて得られるラジカル重合性樹脂を含有してなる画像形成用感光性樹脂組成物である。

本発明はまた、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、多塩基酸無水物と、1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物とを反応させて得られるラジカル重合性樹脂を含有してなる画像形成用感光性樹脂組成物でもある。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物におけるラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂としては、ラジカル重合性二重結合やヒドロキシル基が硬化性樹脂1分子中にそれぞれ1個以上存在したものであればよく、1種または2種以上を用いることができる。

【0011】

上記ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂としては、エポキシ（メタ）アクリレートや不飽和ポリエステルが好適に用いられ、中でも耐熱性等の硬化物性が優れる点で、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、不飽和一塩基酸を反応させて得られるものであることが好ましい。すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して不飽和一塩基酸を反応させることにより、ラジカル重合性二重結合が導入されたビニルエステルであるエポキシ（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。なお、ヒドロキシル基としては、上述したようにエポキシ基の開環反応により導入されたものであってもよく、また、エポキシ樹脂として、例えば、後述するグリシジル（メタ）アクリレートの重合体や共重合体を使用する場合には、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を共重合してヒドロキシル基が導入されるように、ヒドロキシル基を有する化合物に由来するものであってもよい。

【0012】

上記ビニルエステルの出発原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されず、公知のエポキシ樹脂であればいずれも用いることができ、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジリエーテルエタン等の多官能性グリシジリエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、ナフトール等のフェノール化合物と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂の2分子以上を、多塩基酸、ポリフェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは多価チオール等の鎖延長剤との反応によって結合して鎖延長したものも使用できる。また、グリシジル（メタ）アクリレートのようなグリシジル基を有する単量体の単独重合体や共重合体であっても良い。これらは、1種または2種以上を用いることができる。

【0013】

上記不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシ基と1個以上の重合性二重結合を有する一塩基酸である。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、 β -アクリロキシプロピオン酸、1個のヒドロキシ基と1個の（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、1個のヒ

10

20

30

40

50

ドロキシシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物等が挙げられ、好ましい具体例は、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリロイル基を有するものである。これらは、1種または2種以上を用いることができる。

【0014】

上記エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応において、不飽和一塩基酸の使用量としては、エポキシ樹脂中のエポキシ基1化学当量に対し、0.8～1.1モルが適しており、後述のラジカル重合性モノマーや溶媒といった希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ヒドロキノン等のキノン類、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシシル等のN-オキシシル類や酸素等の重合禁止剤、およびトリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物、金属の有機酸または無機塩あるいはキレート化合物等の反応触媒の共存下、通常80～130℃で行うことにより、ラジカル重合性二重結合と、エポキシ基が開環して生成したヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂を得ることができる。

【0015】

上記エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応の際には、不飽和一塩基酸と併用して長鎖アルキル基、芳香環を含む置換基、アルコール性ヒドロキシシル基等を有するフェノール化合物や、酢酸、プロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸等のラジカル重合性を有さない一塩基酸を、1種または2種以上用いてもよい。これらの種類や使用量は、硬化物物性等の各要求特性に応じて適宜選択される。これらを不飽和一塩基酸と併用してラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂を得る場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基の1化学当量に対して不飽和一塩基酸を0.4モル以上、好ましくは0.5モル以上とすることが適しており、不飽和一塩基酸とフェノール化合物やラジカル重合性を有さない一塩基酸との合計としては、エポキシ基1化学当量に対して0.8～1.1モルとするのが好ましい。不飽和一塩基酸の量が少ないと、ラジカル重合性が不充分となる。また、この合計量が1.1モルを越えると、未反応で残存する不飽和一塩基酸等が増大し、これらの低分子量化合物が硬化物の特性低下を引き起こすため好ましくない。

以上により、本発明における硬化性樹脂として、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基を有するビニルエステルが得られることになる。

【0016】

本発明ではまた、アルカリ現象が可能となることから、上記ラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂に、多塩基酸無水物を反応させてなるものを用いることもできる。本発明では、このヒドロキシシル基と、多塩基酸無水物を反応させることによりラジカル重合性樹脂にカルボキシシル基を導入することができ、このように得られたラジカル重合性樹脂によって、本発明の画像形成用感光性樹脂組成物がアルカリ現象の可能なものとなる。このような形態は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

【0017】

上記多塩基酸無水物を反応させる形態としては、(1)ラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂に1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物を反応させた後に多塩基酸無水物を反応させる形態、(2)ラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂と多塩基酸無水物とを反応させた後で1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物を反応させる形態、(3)1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物と多塩基酸無水物とを同時に仕込み、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシシル基とを有する硬化性樹脂と反応させる形態等が好適である。

【0018】

上記多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒ

ドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキシドと無水イタコン酸あるいは無水マレイン酸との反応物等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸；ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が好適であり、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0019】

上記多塩基酸無水物とビニルエステルとの反応において、良好なアルカリ現像性を発現させるための多塩基酸無水物の使用量としては、ビニルエステル中のヒドロキシル基1化学当量に対し、0.1～1.1モルが適しており、好ましくは0.2～0.9モルである。また、ビニル（チオ）エーテル化合物を有する化合物を反応させて得られるラジカル重合性樹脂の酸価の好ましい下限は30mg KOH/g、より好ましい下限は50mg KOH/gである。また、好ましい上限は120mg KOH/g、より好ましい上限は100mg KOH/gである。

【0020】

上記カルボキシル基導入反応は、後述の溶媒やラジカル重合性モノマーといった希釈剤の存在下または非存在下で、必要によりハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、通常50～130℃で行う。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

以上によりラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂として、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有し、更にカルボキシル基をも有するアルカリ現像可能な硬化性樹脂が得られる。

【0021】

本発明における1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物は、単量体やオリゴマー、重合体であってもよく、1種または2種以上を用いることができる。なお、分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物は、ビニル（チオ）エーテル基を1個しか有さないが、ビニル（チオ）エーテル基以外の官能基を有していても、有していなくてもよい。

【0022】

上記1分子中にビニル（チオ）エーテル基を1個有する化合物としては、以下に例示されるものが好適である。

エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチル1-プロペニルエーテル、イソプロペニルメチルエーテル等のビニルエーテル基以外にラジカル重合性二重結合を有さないものおよびこれらに対応するビニルチオエーテル化合物；アリル（チオ）ビニルエーテル。

【0023】

（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、（メタ）アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1, 1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸6-ビニロ

10

20

30

40

50

キシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸o-ビニロキシメチルフェニルメチル。

【0024】

(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)イソプロピル。

【0025】

(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等のビニルエーテル基含有(メタ)アクリル系モノマーおよびこれらに対応するビニルチオエーテル化合物。

これらの中でも、好ましくは、ビニル(チオ)エーテル基以外にラジカル重合性二重結合を有するものであり、より好ましくは、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル等のアルキレングリコール鎖と(メタ)アクリロイル基を有するものである。

【0026】

上記1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物の使用量としては、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂のヒドロキシル基1モルに対し、あるいは多塩基酸無水物によりカルボキシル基を導入したものについてはヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基1モルに対し、ビニル(チオ)エーテル基の好ましい下限は0.02モル、より好ましい下限は0.04モルである。また、好ましい上限は0.9モル、より好ましい上限は0.7モルである。また、硬化性樹脂100重量部に対する好ましい下限は0.5重量部、より好ましい下限は1重量部である。また、好ましい上限は70重量部、より好ましい上限は50重量部である。70重量部を越えると、分子量が大きくなりすぎ、合成時にゲル化したり、現像性低下を引き起こすおそれがある。

【0027】

上記製造方法における反応方法として、例えば、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、1分子中にビニル(チオ)エーテル基を1個有する化合物とを反応させる際の添加方法としては、反応初期に一括して仕込んでもよく、どちらか、または両方を連続、または断続的に反応系中に添加してもよい。また、上記反応は、触媒の存在下に行われることが好ましく、触媒としては、酸が好適である。

【0028】

上記触媒における酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ピルビン酸、グリコール酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マレイン酸、オキサロ酢酸、マロン酸、フマル酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族多価カルボン酸；安息香酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、p-トルエンスルホン酸キノリニウム塩等の芳香族スルホン酸またはその塩；硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ニッケル、硫酸銅、硫酸ジルコニウム等の硫酸塩；硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等の硫酸水素塩；硫酸、塩酸、臭化水素酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸；リン酸（ジ）2-エチルヘキシルエステル等の酸性リン酸エステル；リンバナドモリブデン酸、リントングストモリブデン酸、ケイトングストモリブデン酸等のヘテロポリ酸；酸性ゼオライト；ベースレジンがフェノール系樹脂またはスチレン系樹脂であり、ゲル型、ポーラス型、またはマクロポーラス型の何れかの形態を示し、かつ、スルホン酸基およびアルキルスルホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも一種のイオン交換基を有する酸性イオン交換樹脂等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カチオン重合を引き起こさないことから、塩酸等のハロゲン化水素が特に好ましい。

10

【0029】

上記触媒としてハロゲン化水素を用いた場合は、反応後に、水酸化ナトリウム等のアルカリで中和したり、グリシジル（メタ）アクリレートやエポキシ樹脂等のエポキシ基を有する化合物を添加してエポキシ基に付加させる等の方法により、失活させることが好ましい。

20

【0030】

上記触媒の使用量としては、反応に用いるラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂と、1分子中にビニルエーテル基を1個有する化合物の種類や組み合わせ等により適宜設定すればよいが、収率、触媒の安定性、生産性および経済性の点から、ラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂100重量部に対して0.0005～1重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0.001～0.5重量部である。

【0031】

本発明においては、硬化性樹脂あるいはラジカル重合性樹脂が有する官能基であるヒドロキシル基やカルボキシル基と反応性を有する基を、分子内に2個以上有する化合物である鎖延長剤を用いて、ラジカル重合性樹脂を高分子量化してもよい。鎖延長剤としては、ヒドロキシル基に対しては多官能イソシアネート化合物や多価ビニルエーテル化合物あるいは四塩基酸二無水物等を、カルボキシル基に対しては多官能エポキシ樹脂や多価ビニルエーテル化合物あるいはオキサゾリン化合物等を好適に用いることができる。

30

【0032】

また、工程中、任意の段階で、イソシアネート基やエポキシ基を含有する（メタ）アクリル系モノマーをラジカル重合性二重結合とヒドロキシル基とを有する硬化性樹脂あるいはラジカル重合性樹脂に対して反応させることにより、より多くの不飽和二重結合を含有したラジカル重合性樹脂を得ることができる。

40

本発明の画像形成用樹脂組成物には、光重合開始剤を用いることが好ましく、必要に応じて、その他の成分として希釈剤等を併用することにより得られるものであることが好ましい。

【0033】

上記光重合開始剤としては公知のものを使用でき、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-*t*-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-*t*-ブチルアント

50

ラキノン、1-クロロアントラキノンのアントラキノン類；2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3，3'，4，4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパン-1-オン；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が好適である。

【0034】

上記光重合開始剤は1種または2種以上の混合物として使用され、画像形成用感光性樹脂組成物100重量部に対し、0.5～30重量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が0.5重量部より少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなるおそれがある。また光重合開始剤の量が30重量部を越えても、多量に使用するメリットはない。また、光重合開始剤は、ラジカル重合性樹脂100重量部に対し、1～300重量部用いることが好ましく、2～150重量部用いることがより好ましい。

【0035】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、光重合反応に参加できるラジカル重合性化合物を配合してもよい。

上記ラジカル重合性化合物には、オリゴマーとモノマーがある。ラジカル重合性オリゴマーとしては、不飽和ポリエステル、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等が使用できる。

【0036】

上記ラジカル重合性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系モノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(2-オキソ-1，3-ジオキサラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、(ジ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系モノマー；(メタ)アクリル酸2-(ジニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシ)エチル等のラジカル重合性二重結合を有するビニル(チオ)エーテル化合物；トリアリルシアヌレート等が好適である。これらラジカル重合性オリゴマーおよびラジカル重合性モノマーは、1種または2種以上混合して使用することができ、ラジカル重合性樹脂100重量部に対し、5～500重量部を用途、要求物性に応じて配合することが好ましい。

【0037】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、画像形成や微細加工に適しており、光照射により硬化させることが推奨されるが、公知の熱重合開始剤を添加して熱硬化させることもできる。その際には、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、充填剤、増粘剤、顔料、その他の公知の添加剤を用途に応じて使用してもよい。さらに、各種強化繊維を補強用繊維として用い、繊維強化複合材料とすることができる。

【0038】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物を、画像形成等、基材に塗布し、光照射して硬化塗

10

20

30

40

50

膜を得るための液状感光性樹脂組成物として使用する際には、作業性等の観点から、組成物中に溶媒を配合してもよい。溶媒としてはトルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、（ジ）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸（ジ）メチル、コハク酸（ジ）メチル、アジピン酸（ジ）メチル等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；（ジ）エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が好適である。これらの溶媒は１種または２種以上を混合して用いることができ、塗布作業時に最適粘度となるよう適当量使用することができる。

【００３９】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、画像形成や微細加工を行うための感光性樹脂組成物として使用することが好ましい。その際には、以上で説明したラジカル重合性樹脂、光重合開始剤の必須成分に加え、必要に応じて使用される上記希釈剤、ラジカル重合性モノマーや溶媒以外にも、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤等や、オキサゾリン化合物、オキセタン化合物、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等エポキシ樹脂およびジシアンジアミド、イミダゾール化合物等のエポキシ硬化剤等を添加することもできる。

【００４０】

本発明では、オキサゾリン化合物、オキセタン化合物、エポキシ樹脂等の熱硬化性成分や、ジシアンジアミド、イミダゾール化合物等の硬化剤を添加しておくこと、画像形成後に塗膜を後硬化することにより、得られる硬化塗膜の耐熱性、耐溶剤性、耐水性等をより向上させることができる。特に、カルボキシル基が導入されたラジカル重合性樹脂を含有するものを使用する場合には、後硬化工程で親水性基であるカルボキシル基が、前記熱硬化性成分と反応して消費され、より効果的である。このとき、ヒドロキシル基を生成しない点からは、オキサゾリン化合物の使用がより好ましい。前記熱硬化性成分は、ラジカル重合性樹脂１００重量部に対し、５～５００重量部を配合することが好ましく、前記硬化剤は前記熱硬化性成分１００重量部に対し、１～２０重量部、ラジカル重合性樹脂１００重量部に対し、０．０５～１００重量部を配合することが好ましい。

【００４１】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物において、カルボキシル基が導入されていないラジカル重合性樹脂を含有するものを使用する場合には、基材に塗布し、露光して硬化塗膜を得た後、未露光部分を、上記した溶媒やトリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒等を用いて溶剤現像することができる。

【００４２】

また、カルボキシル基が導入されたラジカル重合性樹脂を含有するものを使用する場合は、未露光部分がアルカリ水溶液に溶解するので、アルカリ現像を行うことができる。使用可能なアルカリとしては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンジアミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの１種または２種以上を混合して使用することができる。

【００４３】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、液状で直接基材に塗布する方法以外にも、予めポリエチレンテレフタレート等のフィルムに塗布して乾燥させたドライフィルム（保護フィルムが貼り合わされていてもよい）の形態で使用することもできる。この場合、ドライフィルムを基材上に積層して、露光前または露光後にフィルムを剥離すればよい。

10

20

30

40

50

【0044】

また、印刷製版で用いられているように、露光時にパターン形成用フィルムを使用せず、デジタル化されたデータにより、レーザー光を直接、塗膜上に走査露光して描画する方法（CTP、Computer To Plate）を採用することもできる。

【0045】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、例えば、プリント配線基板製造用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用のブラックマトリクス、カラーフィルター、フォトスペーサー、プラズマディスプレイパネル等の電極、隔壁、蛍光体、印刷製版等の各種の用途に好適に適用できる。

【0046】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0047】

合成例 1

攪拌機、還流冷却管、ガス導入管、温度計を備えた反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシESC N195XHH」（住友化学社製、エポキシ当量200）400部、メタクリル酸172部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート308部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン2.9部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.5部を仕込み、110℃で12時間反応させて、反応物の酸価が6mg KOH/gとなったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート65部、メタクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチル120部、および付加反応触媒として塩酸0.2部を加え、40℃で1時間反応させた。GPCによりメタクリル酸2-（ビニロキシエトキシ）エチルの消失が確認でき、本発明の樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲1▼）を得た。

【0048】

合成例 2

合成例1で得た混合物（▲1▼）500部にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート48部、テトラヒドロ無水フタル酸90部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.1部を加えて100℃で6時間反応させ、酸価87mg KOH/gの本発明の樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲2▼）を得た。

【0049】

合成例 3

上記合成例1と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシESC N195XHH」400部、アクリル酸144部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート293部、エステル化触媒として臭化クロム6水和物0.5部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.4部を仕込み、110℃で9時間反応させ、反応物の酸価が4mg KOH/gとなったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート32部、n-ブチルビニルエーテル60部、および付加反応触媒として塩酸0.2部を加え、40℃で1時間反応させた。次にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート39部、無水コハク酸72部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン1部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.1部を加えて100℃で4時間反応させ、酸価66mg KOH/gの本発明の樹脂を65%含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲3▼）を得た。

【0050】

合成例 4

10

20

30

40

50

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EOCN-104S」（日本化薬社製、エポキシ当量 219）438 部、アクリル酸 144 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 313 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 2.9 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.5 部を仕込み、110℃で 10 時間反応させ、反応物の酸価が 5 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60 部、アクリル酸 2-（ビニロキシエトキシ）エチル 112 部、付加反応触媒として塩酸 0.2 部、および重合禁止剤として 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル 0.6 部を加え、40℃で 1 時間反応させた。次にグリシジルメタクリレート 0.3 部を加え、40℃で 1 時間、塩酸の不活性化処理を行い、本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲4▼）を得た。

10

【0051】

合成例 5

合成例 4 で得た混合物（▲4▼）500 部にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 41 部、およびテトラヒドロ無水フタル酸 76 部を加えて 100℃で 5 時間反応させ、酸価 77 mg KOH/g の本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲5▼）を得た。

【0052】

合成例 6

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「EOCN-104S」438 部、p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール 83 部、アクリル酸 101 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 335 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 3.1 部、および重合禁止剤として 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル 0.7 部を仕込み、110℃で 12 時間反応させ、反応物の酸価が 6 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60 部、アクリル酸 2-（ビニロキシエトキシ）エチル 112 部、および付加反応触媒として塩酸 0.2 部を加え、40℃で 1 時間反応させた。次にグリシジルメタクリレート 0.3 部を加え、40℃で 1 時間、塩酸の不活性化処理を行った。引き続きプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 93 部、およびテトラヒドロ無水フタル酸 172 部を加えて 100℃で 5 時間反応させ、酸価 77 mg KOH/g の本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲6▼）を得た。

20

30

【0053】

合成例 7

上記合成例 1 と同様の反応器に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂「EPPN-201」（日本化薬社製、エポキシ当量 190）380 部、メタクリル酸 172 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 297 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 2.8 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.4 部を仕込み、110℃で 12 時間反応させて、反応物の酸価が 6 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 80 部、アクリル酸 2-（ビニロキシエトキシ）エチル 149 部、および付加反応触媒として塩酸 0.2 部を加え、40℃で 1 時間反応させた。次にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 54 部、テトラヒドロ無水フタル酸 61 部、無水コハク酸 40 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.2 部を加えて 100℃で 6 時間反応させ、酸価 63 mg KOH/g の本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物（▲7▼）を得た。

40

【0054】

合成例 8

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシ ESCN195XHH」400 部、アクリル酸 144 部、プロピレングリコールモノメチル

50

エーテルアセテート 293 部、エステル化触媒として臭化クロム 6 水和物 0.5 部、および重合禁止剤として 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル 0.7 部を仕込み、110℃で9時間反応させ、反応物の酸価が 4 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60 部、アクリル酸 2-(ビニロキシエトキシ)エチル 112 部、および付加反応触媒として塩酸 0.2 部を加え、40℃で1時間反応させた。次にグリシジルメタクリレート を 0.3 部加えて、40℃で1時間、塩酸の不活性化処理を行った。引き続いてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 111 部、テトラヒドロ無水フタル酸 206 部、およびエステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 1 部を加えて 100℃で5時間 10 反応させ、次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 23 部、およびビスフェノール A 型エポキシ樹脂「エポトート YD-127」(東都化成製、エポキシ当量 184) 42 部を加え、110℃で5時間反応させて鎖延長を行い、酸価 74 mg KOH/g の本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(▲8▼)を得た。

【0055】

合成例 9

上記合成例 1 と同様の反応器に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂「エポトート YD-127」368 部、アクリル酸 144 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 2.6 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.4 部を仕込み、110℃で 10 時間反応させて、反応物の酸価が 8 mg KOH/g となったことを確認した。次いで 20 、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 360 部、およびヘキサヒドロ無水フタル酸 157 部を加え、100℃で6時間反応させて酸価 92 mg KOH/g の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物を得た。次にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 99 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂「エポトート YD-127」184 部を加え、110℃で8時間反応させて鎖延長を行った。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 65 部、メタ 30 クリル酸 2-(ビニロキシエトキシ)エチル 120 部、付加反応触媒として塩酸 0.3 部、および重合禁止剤として 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル 0.9 部を仕込み、40℃で1時間反応させた。引き続いてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 112 部、およびヘキサヒドロ無水フタル酸 208 部を加え、100℃で5時間反応させて酸価 71 mg KOH/g の本発明の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(▲9▼)を得た。

【0056】

比較合成例 1

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシ E S C N 195 X H H」400 部、メタクリル酸 172 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 308 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 2.9 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.5 部を仕込み、110℃で12時間 40 反応させて、酸価 9 mg KOH/g の比較用の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(▲1▼')を得た。

【0057】

比較合成例 2

比較合成例 1 で得た混合物(▲1▼') 500 部にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 48 部、およびテトラヒドロ無水フタル酸 90 部を加えて 100℃で5時間 反応させ、酸価 88 mg KOH/g の比較用の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物(▲2▼')を得た。

【0058】

比較合成例 3

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「スミエポキシ E S C N 195 X H H」400 部、アクリル酸 144 部、プロピレングリコールモノメチル 50

エーテルアセテート 293 部、エステル化触媒として臭化クロム 6 水和物 0.5 部、および重合禁止剤としてメチルヒドロキノン 0.4 部を仕込み、110℃で9時間反応させ、反応物の酸価が 4 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 35 部、無水コハク酸 65 部、およびエステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 1 部を加えて 100℃で4時間反応させ、酸価 66 mg KOH/g の比較用の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物 (▲3▼') を得た。

【0059】

比較合成例 4

上記合成例 1 と同様の反応器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「E O C N-10 4 S」438 部、アクリル酸 144 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 313 部、エステル化触媒としてトリフェニルフォスフィン 2.9 部、および重合禁止剤として 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.5 部を仕込み、110℃で10時間反応させ、反応物の酸価が 5 mg KOH/g となったことを確認した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 73 部、およびテトラヒドロ無水フタル酸 136 部を加えて 100℃で5時間反応させ、酸価 78 mg KOH/g の比較用の樹脂を 65% 含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合物 (▲4▼') を得た。

【0060】

実施例 1～12 および比較例 1～5

得られた各溶液を用い、表 1 に示す配合組成に従って、感光性樹脂組成物を調製し、以下の方法で評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0061】

【表 1】

10

20

	実施例												比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
樹脂混合物(90重量部)	①	②	②	③	④	⑤	⑤	⑥	⑦	⑧	⑧	⑨	①'	②'	③'	④'	④'
希釈剤:多官能モノマー	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ペンタエリスリトールテトラアクリレート																	
希釈剤:溶剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート																	
光重合開始剤:イルガキュア907	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
エポキシ樹脂:YDPN-638P	0	20	10	20	0	20	0	20	20	20	0	20	0	20	20	20	0
オキサゾリン化合物 :1,3-フェニレンビスオキサゾリン	0	0	10	0	0	0	20	0	0	0	20	0	0	0	0	0	20
硬化剤:ジシアンジアミド	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
充填剤:硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
消泡剤:フローレンAC300	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
顔料:フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

【0062】

以下に表1について説明する。

表1中の各数値は、重量部である。

「イルガキュア907」は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の光重合開始剤であり、「YDPN-638P」は、東都化成社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂で

10

20

30

40

50

あり、「フローレンAC300」は、共栄社油脂化学社製の消泡剤である。

【0063】

〔現像性-1〕

各感光性樹脂組成物を脱脂洗浄した厚さ1.6mmの銅張積層板上に20~30 μ mの厚さに塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80℃で所定時間乾燥し塗膜を得た。次いでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを使用して30℃で各々2.1kg/cm²の圧力下、90秒間現像を行い、残存する樹脂を目視で評価し、完全に現像されているものを○、付着物がやや残るものを△、付着物が多く残るものを×とした。

【0064】

〔現像性-2〕

各感光性樹脂組成物を脱脂洗浄した厚さ1.6mmの銅張積層板上に20~30 μ mの厚さに塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80℃で所定時間乾燥し塗膜を得た。次いで1%Na₂CO₃水溶液を使用して30℃で各々2.1kg/cm²の圧力下、90秒間現像を行い、残存する樹脂を目視で評価し、完全に現像されているものを○、付着物がやや残るものを△、付着物が多く残るものを×とした。

【0065】

〔露光感度〕

各感光性樹脂組成物を脱脂洗浄した厚さ1.6mmの銅張積層板上に20~30 μ mの厚さに塗布し、熱風循環式乾燥炉中において80℃で30分間乾燥して塗膜を形成した。次いで、ストファ-21段ステップタブレットを塗膜に密着させ、1kWの超高压水銀灯で500mJ/cm²の光量を照射した。現像性評価のときと同様の条件で現像し、残存するステップタブレットの段数を調べた。

【0066】

〔はんだ耐熱性〕

露光感度評価のときと同様にして乾燥塗膜を形成した。次いで、ソルダーマスクパターンフィルムを塗膜に密着させ、1kWの超高压水銀灯を用いて500mJ/cm²の光量を照射し、現像性評価のときと同様の条件で現像して未照射部分を溶解除去した後、さらに150℃で30分間加熱して硬化塗膜を得た。次に、JIS D-0202の試験法に準じて、260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し、浸漬後の塗膜の状態を評価した。塗膜の外観に異常の認められないものを○、塗膜の外観に膨れ、溶融、剥離がみられるものを×とした。

【0067】

〔無電解金メッキ耐性〕

はんだ耐熱性評価のときと同様にして硬化塗膜を得た。次に、「オートロネックCI」（米国セルレックス社製の金メッキ液）を使用して1A/dm²の電流密度で15分間金メッキを行った後、塗膜を粘着テープによりピーリング試験を行い、剥離状態を目視により判定した。全く剥がれないものを○、わずかに剥がれたものを△、全体の20面積%以上剥がれたものを×とした。

【0068】

〔PCT耐性〕

はんだ耐熱性評価のときと同様にして硬化塗膜を得た。次に、121℃、2気圧、飽和蒸気雰囲気下で168時間後の外観を目視により判定した。塗膜の外観に異常がないものを○、塗膜の外観に膨れ、剥離がみられるものを×とした。

【0069】

【表2】

10

20

30

40

		実施例												比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
現像性-1	乾燥時間30分	○	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-
	乾燥時間60分	○	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-
現像性-2	乾燥時間30分	-	○	○	○	-	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	○
	乾燥時間60分	-	○	○	△	-	○	○	○	○	○	○	○	-	△	△	△	×
露光感度		8	8	8	9	8	8	8	8	8	9	9	8	5	5	6	6	6
はんだ耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	△
PCT耐性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

【0070】

【発明の効果】

本発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、上述の構成よりなり、高い光感度を有しているため、画像形成に用いた場合に正確なパターンの再現ができ、ファインパターン用途に有用である。また、耐熱性、耐水性等の特性に優れた硬化物を得ることができる。従って本

10

20

30

40

50

発明の画像形成用感光性樹脂組成物は、とりわけファインパターンが要求される電子部品関係の各種レジスト材料や、印刷製版等の用途に有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB13 AB15 AB17 AC01 AD01 BC32 BC42 BC74
BC85 CA01 FA03 FA17
4J027 AE02 AE03 AE04 AE05 AJ05 BA27 CB10 CC05 CD10